

PTO 03-4466

German Patent

Document No. DE 41 22 920 A1

PROCESS FOR REGENERATING HYDROCHLORIC PICKLING SOLUTIONS

[Verfahren zum Regenerieren salzsaurer Beizloesungen]

Gottfried Czarnowski

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

July 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

<u>Country</u>	:	Federal Republic of Germany
<u>Document No.</u>	:	DE 41 22 920 A1
<u>Document Type</u>	:	Document laid open (first publication without search report)
<u>Language</u>	:	German
<u>Inventor</u>	:	Gottfried Czarnowski
<u>Applicant</u>	:	Gottfried Czarnowski
<u>IPC</u>	:	C23G 1/36
<u>Application Date</u>	:	July 11, 1991
<u>Publication Date</u>	:	January 14, 1993
<u>Foreign Language Title</u>	:	Verfahren zum Regenerieren salzsaurer Beizloesungen
<u>English Title</u>	:	PROCESS FOR REGENERATING HYDROCHLORIC PICKLING SOLUTIONS

Process for Regenerating Hydrochloric Pickling Solutions

The hydrochloric pickling solution is mixed in a reaction vessel (1) under vacuum with concentrated sulfuric acid. In this way, the ferric chloride present in the pickling solution is converted into ferric sulfate. The incidental gaseous hydrogen chloride is collected in the condenser (5) and then returned to the pickling process. Since the reaction vessel (1) is held at a temperature of max. 40-45°C, the ferric sulfate precipitates as heptahydrate and can be crystallized in a known way.

/2

Description

The following process is used for the regeneration of hydrochloric pickling solutions, in particular those that are used for pickling steel bands:

1. Spray Roasting of the Pickling Solution [1], [2], [3]

In the different processes used for this purpose, the pickling solution is sprayed and heated in a reactor to temperatures that are sufficient to convert the ferric chloride into ferric oxide. In the reactor that is heated with liquid or

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

gaseous fuels exists an oxidizing atmosphere at temperatures between 500 and 900°C. The chemical reactions that take place during spray roasting can be described overall with the formula

$$3 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ FeCl}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2 = 4 \text{ HCl} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}.$$

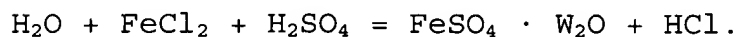
The produced ferric oxide is collected in filters, the HCl gas is condensed with the flushing water from the pickling plant and is then conducted back as HCl solution to the pickling process.

In all the processes that work according to the described principle, the hydrochloric acid is almost completely regenerated, but these processes are characterized by a higher energy consumption. The high energy consumption results from the need of evaporating the entire pickling solution.

2. Regeneration by Addition of Concentrated Sulfuric Acid

[1]

In this process, concentrated sulfuric acid is added to the hydrochloric pickling solution. In this way, the ferric chloride is converted into ferric sulfate, and the produced gaseous hydrochloride is dissolved in water and is conducted again to the heating system. The chemical reactions that take place herein can be described overall with the formula



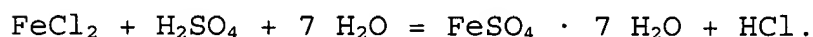
Since the process works at temperatures of $> 50^\circ\text{C}$, the produced ferric sulfate precipitates as monohydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). This

salt is not soluble in water and consequently cannot be economically recycled. This constitutes the fundamental disadvantage of this process.

The disadvantages of the known processes for regenerating hydrochloric acid should be prevented by the invention.

The "process for regenerating hydrochloric pickling solutions" according to the invention will be described below with reference to the block circuit diagram shown in Fig. 1:

The hydrochloric pickling solution that comes from the pickling process is conducted to a reaction vessel (1). In the reaction vessel (1) is established a temperature of max. 40-45°C. This temperature is achieved with a vacuum maintained by means of a vacuum pump (2) as well as with the heat exchanger (3) and the agitator (4). Concentrated sulfuric acid is added to the pickling solution in the reaction vessel (1). The ferric chloride present in the pickling solution is converted by the concentrated sulfuric acid into ferric sulfate. The reaction can be described overall with the formula



In contrast with a known process that works at higher temperatures, the ferric sulfate is produced in the form of heptahydrate in this process as a consequence of the temperature limited to max. 40-45°C. The ferric sulfate heptahydrate is

easy to dissolve in contrast with the ferric sulfate monohydrate and easy to process in different chemical processes (sulfuric acid production, dye production, water conditioning). The gaseous hydrochloride produced in the reaction vessel (1) is precipitated and dissolved in the condenser (5). The condensate represents the regenerate and is collected in the regeneration vessel (6). The condensate is pumped through the refrigerating machine (8) by means of the pump (7) and is sprayed therein with showers (9) to condense the hydrogen chloride. Water can be injected when the system is started as well as if needed during the operation in the condenser (5) as well as in the regeneration vessel (6) and the reaction vessel (1). The cold condensate is pumped through the heat exchanger (3) by means of the pump (10) for the purpose of cooling the pickling solution. The regenerate, which is preheated in this way, arrives back in the pickling plant. The solution of sulfuric acid and ferric sulfate that is present at the outlet of the reaction vessel (1) is conducted in a known way to a vacuum crystallizer (11). The crystallized ferric sulfate heptahydrate is separated by means of the thickener (12) and the centrifuge (13) from the sulfuric solution. The sulfuric acid solution that is present in the overflow of the thickener (12) and the centrifuge (13) is

conducted again by means of the pump (14) to the reaction vessel (1).

Bibliography:

- [1] F.G. Haubrich: Metallurgy Technical Reports, 14th Volume.
- [2] Clemens Eisenhut: Steel and Iron 1968, No. 6.
- [3] Austrian Patent 245,910 (1964).

Patent Claims

1. A process for regenerating hydrochloric pickling solutions by adding concentrated sulfuric acid, wherein the solution is held at a temperature of $< 45^{\circ}\text{C}$.
2. The process of claim 1, wherein the reaction between sulfuric acid and iron chloride is carried out under vacuum.
3. The process of claims 1 and 2, wherein cold sulfuric acid centrifuged filtrate is used as refrigerating agent.

2 sheets of drawings are enclosed

DRAWINGS PAGE 1

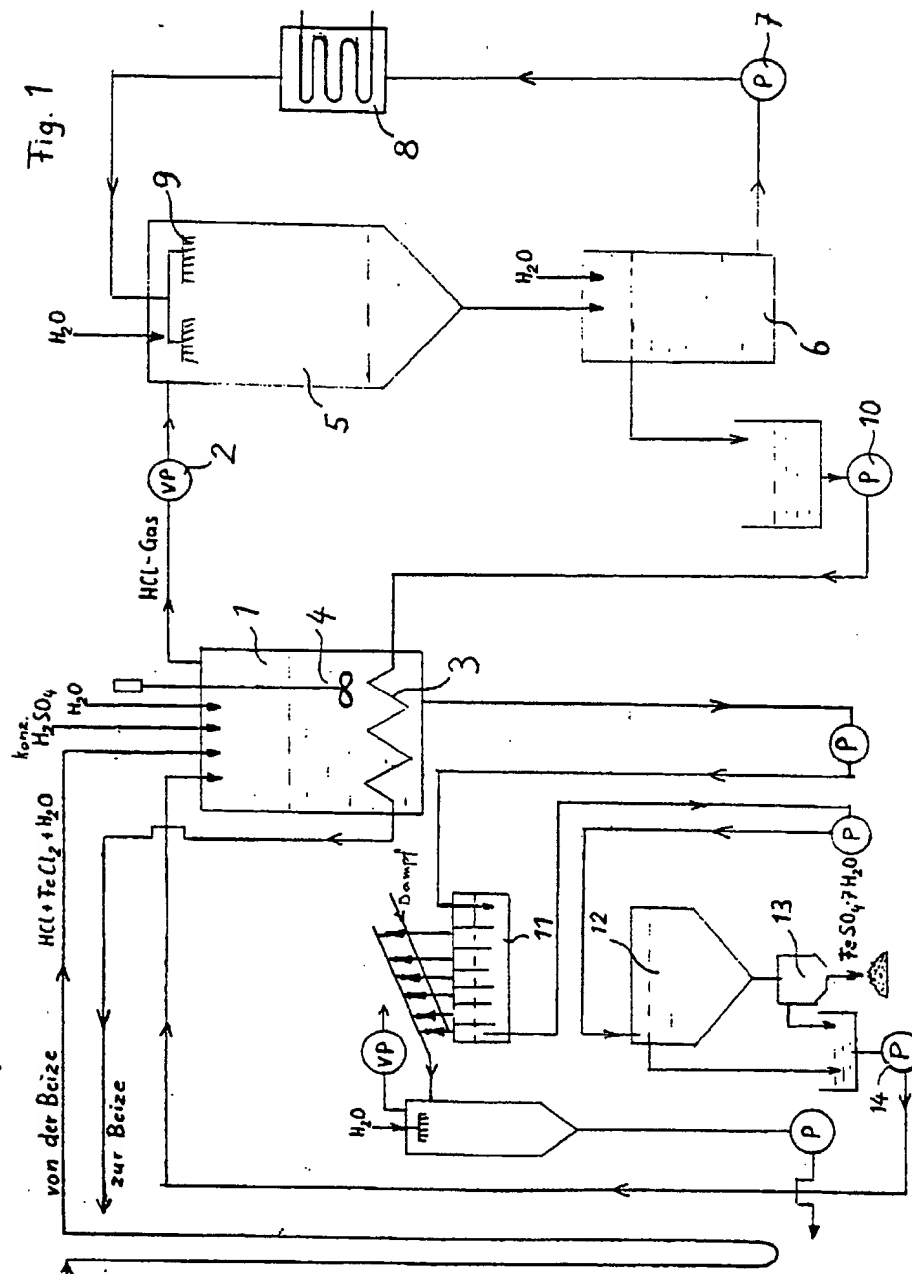
Number:

DE 41 22 920 A1

Intl. Cl.⁵:

C23G 1/36

Publication date: January 14, 1993



Legends to Fig. 1:
 von der Beize = from the pickling
 konz. = concentrated
 zur Beize = to the pickling
 Dampf = Steam

DRAWINGS PAGE 2

Number:

DE 41 22 920 A1

Intl. Cl.⁵:

C23G 1/36

Publication date: January 14, 1993

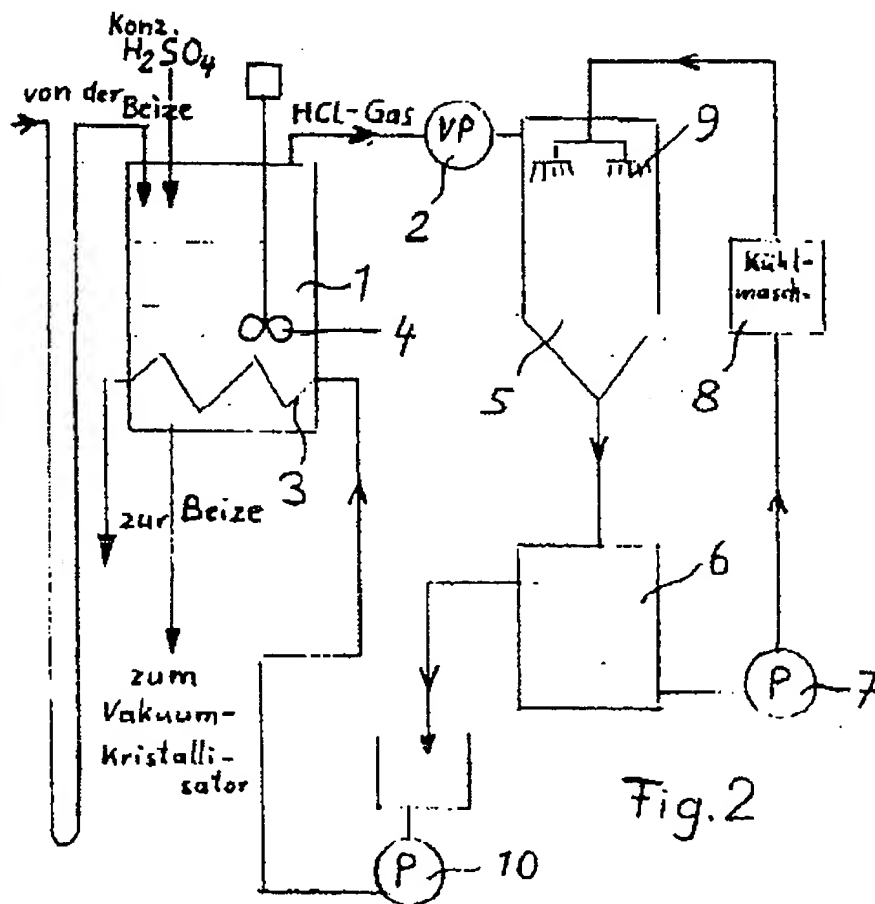


Fig. 2

Legends to Fig. 2:

Konz. = concentrated

von der Beize = from the pickling

zur Beize = to the pickling

zum Vakuum-Kristallisator = to the vacuum crystallizer

Kühlmasch. = refrigerating machine



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift
⑩ DE 41 22 920 A 1

⑤① Int. Cl.⁵:
C 23 G 1/36

②① Akt nzeichen: P 41 22 920.7
②② Anmeldetag: 11. 7. 91
④③ Offenlegungstag: 14. 1. 93

DE 41 22 920 A 1

⑦① Anmelder:
Czarnowski, Gottfried von, 4220 Dinslaken, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

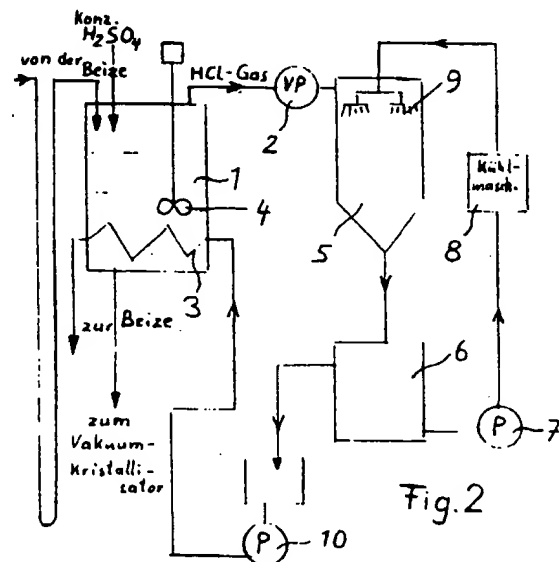
PTO 2003-4466

S.T.I.C. Translations Branch

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zum Regenerieren salzsaurer Beizlösungen

⑤⑦ In einem unter Vakuum stehenden Reaktionsgefäß (1) wird die salzsaurer Beizlösung mit konz. Schwefelsäure versetzt. Hierdurch wird das in der Beizlösung vorliegende Eisenchlorid in Eisensulfat überführt. Der gasförmig anfallende Chlorwasserstoff wird im Kondensator (5) gesammelt und der Beize wieder zugeführt. Da das Reaktionsgefäß (1) auf einer Temperatur von max. 40-45°C gehalten wird, fällt das Eisensulfat als Heptahydrat an und kann in bekannter Weise auskristallisiert werden.

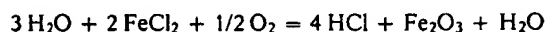


DE 41 22 920 A 1

Bei der Regeneration salzsaurer Beizlösungen, insbesondere solcher, die zum Beizen von Stahlbändern verwendet werden, sind die folgenden Verfahren in Gebrauch:

1. Sprühhösten der Beizlösung. [1], [2], [3]

Bei den verschiedenen, hierfür angewandten Verfahren wird die Beizlösung versprüht und in einem Reaktor auf Temperaturen erhitzt, die ausreichen, um das Eisenchlorid in Eisenoxid zu überführen. Im Reaktor, der mit flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen beheizt wird, herrscht oxidierende Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 500 und 900°C. Die bei der Sprühhöstung ablaufenden chemischen Reaktionen können pauschal durch die Formel



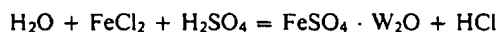
beschrieben werden.

Das entstehende Eisenoxid wird in Filtern aufgefangen, das HCl-Gas wird mit dem Spülwasser aus der Beizanlage kondensiert und als HCl-Lösung dem Beizprozeß wieder zugeführt.

Bei allen Verfahren, die nach dem beschriebenen Prinzip arbeiten, wird zwar die Salzsäure nahezu vollständig regeneriert, jedoch ist für diese Verfahren ein hoher Energieverbrauch kennzeichnend. Der hohe Energieverbrauch resultiert aus der Notwendigkeit, die gesamte Beizlösung zu verdampfen.

2. Regeneration durch Zusatz von konz. Schwefelsäure. [1]

Bei diesem Verfahren wird der salzsauren Beizlösung konz. Schwefelsäure zugesetzt. Hierdurch wird das Eisenchlorid in Eisensulfat übergeführt, und der entstehende gasförmige Chlorwasserstoff wird in Wasser gelöst und der Heizanlage wieder zugeführt. Die hierbei ablaufenden chemischen Reaktionen können pauschal durch die Formel



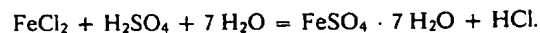
beschrieben werden. Da das Verfahren bei Temperaturen > 50°C arbeitet, fällt das entstehende Eisensulfat als Monohydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) an. Dieses Salz ist wasserunlöslich und somit nicht wirtschaftlich verwertbar. Hierin besteht der wesentliche Nachteil dieses Verfahrens.

Die Nachteile der bekannten Verfahren zur Regeneration von Salzsäure sollen durch die vorliegende Erfindung vermieden werden.

Das erfindungsgemäße "Verfahren zum Regenerieren salzsaurer Beizlösungen" wird im folgenden anhand des in Fig. 1 dargestellten Blockschaltbildes beschrieben:

Die von der Beize kommende salzsaure Beizlösung wird einem Reaktionsbehälter (1) zugeführt. In dem Reaktionsbehälter (1) wird eine Temperatur von max. 40–45°C eingestellt. Diese Temperatur wird erreicht durch ein mittels Vakuumpumpe (2) aufrechterhaltenes Vakuum sowie durch den Wärmeaustauscher (3) und das Rührwerk (4). Der Beizlösung wird im Reaktionsbehälter (1) konz. Schwefelsäure zugesetzt. Das in der Beizlösung vorliegende Eisenchlorid wird durch die konz. Schwefelsäure in Eisensulfat übergeführt. Die Re-

aktion kann pauschal beschrieben werden durch folgende Reaktionsgleichung:



Im Unterschied zu einem bekannten Verfahren, das bei höheren Temperaturen arbeitet, entsteht bei dem vorliegenden Verfahren infolge der auf max. 40–45°C begrenzten Temperatur das Eisensulfat in Form des Heptahydrates. Eisensulfat-Heptahydrat ist im Unterschied zum Eisensulfat-Monohydrat leicht löslich und in verschiedenen chemischen Prozessen verarbeitbar (Schwefelsäuregewinnung, Farbherstellung, Wasseraufbereitung). Der im Reaktionsbehälter (1) entstehende gasförmige Chlorwasserstoff wird in dem Kondensator (5) niedergeschlagen und gelöst. Das Kondensat stellt das Regenerat dar und wird im Regeneratbehälter (6) gesammelt. Mittels der Pumpe (7) wird das Kondensat durch die Kühlmachine (8) und von dort in den Kondensator (5) gepumpt und hier durch Brausen (9) versprüht, um den Chlorwasserstoff zu kondensieren. Beim Anfahren der Anlage sowie bei Bedarf während des Betriebes kann in den Kondensator (5) sowie in den Regeneratbehälter (6) und den Reaktionsbehälter (1) Wasser eingespritzt werden. Das kalte Kondensat wird mittels der Pumpe (10) zwecks Kühlung der Beizlösung durch den Wärmeaustauscher (3) gepumpt. Das hierdurch vorgewärmte Regenerat gelangt zurück in die Beizanlage. Die am Ausgang des Reaktionsbehälters (1) anfallende Lösung von Schwefelsäure und Eisensulfat wird in bekannter Weise einem Vakuumkristallisator (11) zugeführt. Das auskristallisierte Eisensulfat-Heptahydrat wird mittels des Eindickers (12) und der Zentrifuge (13) von der Schwefelsäurelösung getrennt. Die am Überlauf des Eindickers (12) und an der Zentrifuge (13) anfallende Schwefelsäurelösung wird durch die Pumpe (14) dem Reaktionsbehälter (1) wieder zugeführt.

Literatur:

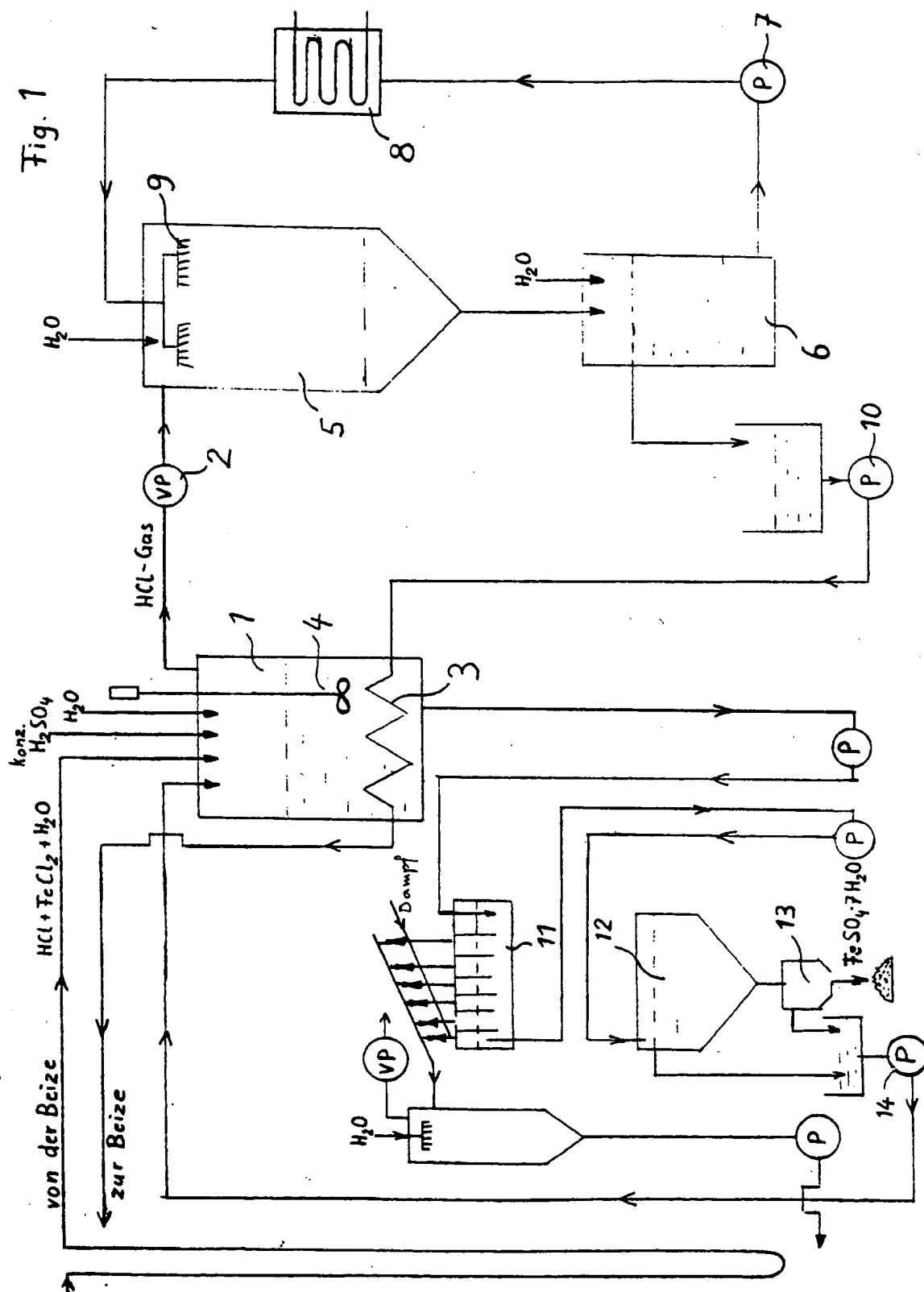
- [1] F. G. Haubrich: Fachberichte Hüttenpraxis, 14. Jahrgang
- [2] Clemens Eisenhut: Stahl u. Eisen 1968, Nr. 6
- [3] Österr. Pat. 2 45 901 (1964)

Patentansprüche

1. Verfahren zum Regenerieren salzsaurer Beizlösungen durch Zusetzen von konz. Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung auf einer Temperatur von < 45°C gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion zwischen Schwefelsäure und Eisenchlorid unter Vakuum durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß kaltes schwefelsaures Zentrifugenfiltrat als Kühlmedium verwendet wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1



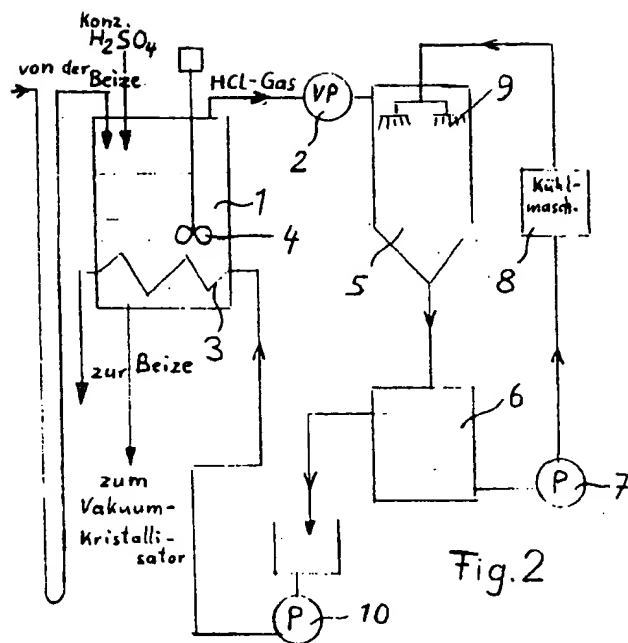


Fig. 2